

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-263984

(43) 公開日 平成4年(1992)9月18日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/00	B	8305-2H		
C 0 8 F 8/12	M G F	8016-4 J		
8/30	M H F	8016-4 J		
C 0 8 L 29/04	L G M A	6904-4 J		
	L G N B	6904-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-47661

(22) 出願日 平成3年(1991)2月19日

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 宮崎 弘年

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 寺田 和俊

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 衣川 真明

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット用記録シート

(57) 【要約】

【目的】 インク吸収性に優れ、著しく耐水性に優れたインクジェット用記録シートを提供する。

【構成】 分子内に一級アミノ基、一級アンモニウム塩基、二級アミノ基および二級アンモニウム塩基から選ばれた少なくとも1種の官能基を有するPVA (A) と耐水化剤 (B) からなり、成分 (A) 100重量部に対して成分 (B) 1~50重量部からなる組成物を支持基体中または支持基体表面に有する耐水性に優れたインクジェット用記録シート。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子内に一級アミノ基、一級アンモニウム塩基、二級アミノ基および二級アンモニウム塩基から選ばれた少なくとも1種の官能基を有するポリビニルアルコール(A)と耐水化剤(B)からなり、成分(A) 100重量部に対して成分(B) 1~50重量部である組成物を支持基体中または支持基体表面に有するインクジェット用記録シート。

【請求項2】 官能基が一級アミノ基または一級アンモニウム塩基である請求項1記載のインクジェット用記録シート。

【請求項3】 耐水化剤(B)がジアルデヒド化合物である請求項1記載のインクジェット用記録シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はインク吸収性にすぐれ、かつ著しく耐水性に優れたインクジェット用記録シートに関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、騒音が少ないこと、カラー化が容易であること、高速記録が可能であること等の理由から、ファクシミリ、オーバーヘッドプロジェクター(以下、OHPと略記する)用シート、各種プリンター等への応用が進められている。インクジェット記録方式に使用される被記録材料としては通常紙が使用されてきたが、記録の高速化あるいは多色化など記録用シートの性能向上に伴い、インクジェット用記録シートに対してもより高度な特性が要求されてきている。すなわち、第1にインクの吸収速度が大きいこと、第2にインクジェットの液滴を吸収した後のインク径が必要以上に大きくならないこと、第3にインクジェット用記録シート自身の耐水性が高いことである。従来、これらの要求を満たすため水溶性のインクジェット用インクの吸収材として、紙あるいは水溶性樹脂を用いる等の種々の検討がなされている。しかし、インクの吸収速度を大きくするとインクドット径が必要以上に大きくなったり、耐水性が著しく低下するなど実用レベルの要求には遠く及ばないというのが現状である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は前記のような要求性能を満足させ、特にインク吸収性と耐水性に優れたインクジェット用記録シートを提供することにある。本発明のさらにもう一つの目的は、スライドやOHPなどの光学機器により記録画像をスクリーン等へ投影することにより観察に用いるもの、あるいはカラーディスプレイ等の透過光観察用に用いることのできる透明性に優れたインクジェット用記録シートを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記の問題

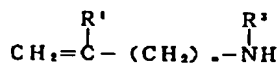
点を解決すべく鋭意検討した結果、分子内に一級アミノ基、一級アンモニウム塩基、二級アミノ基および二級アンモニウム塩基から選ばれた少なくとも1種の官能基を有するポリビニルアルコール(A)(以下、PVAと略記する)と耐水化剤(B)からなる組成物を支持基体中または支持基体表面に有するインクジェット用記録シートは、インク吸収性に優れ、かつ著しく耐水性に優れたインクジェット用記録シートであることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0005】以下、本発明について詳細に説明する。本発明に用いられる分子内に一級アミノ基、一級アンモニウム塩基、二級アミノ基および二級アンモニウム塩基から選ばれた少なくとも1種の官能基を有するPVA(A)としては、該官能基を有する単量体との共重合体、共重合した後にけん化反応あるいは加水分解反応等により該アミノ基あるいは該アンモニウム塩基を生成するような単量体を共重合して得られる共重合体を加水分解反応等を行うことにより得られるPVA、PVAを一成分とした該官能基を有するグラフトポリマーまたはブロックポリマーなどが挙げられる。PVA(A)の平均重合度は通常100~5000、好ましくは200~2500から選ばれる。PVA(A)の平均重合度が100未満では、バインダーとしての性能、特にフィルム物性が不足し、5000を越えると溶液粘度が高くなりすぎ、作業性の点で好ましくない。PVA(A)の平均けん化度は60~100モル%が好ましい。PVA(A)の平均けん化度が60モル%未満だと水に溶けにくくなるため好ましくない。上記のPVA(A)中の一級アミノ基、一級アンモニウム塩基、二級アミノ基または二級アンモニウム塩基の含有量は、0.05モル%以上であれば特に制限はないが、通常0.1~30モル%の範囲から選ばれ、好ましくは0.5~10モル%である。該アミノ基または該アンモニウム塩基の含有量が0.05モル%未満の場合には、本発明のインクジェット用記録シートのインク吸収性の向上および耐水性の向上が得がたく、また30モル%をこえて更に多い場合にはインクの吸収速度が低下するので好ましくない。分子内に一級アミノ基、一級アンモニウム塩基、二級アミノ基および二級アンモニウム塩基から選ばれた少なくとも1種の官能基を有するPVA(A)を製造する方法としては任意の方法を用いることができるが、その例を以下に示す。
①一級アミノ基、一級アンモニウム塩基二級アミノ基あるいは二級アンモニウム塩基を有するオレフィン性不飽和単量体またはけん化反応あるいは加水分解反応等により該アミノ基あるいは該アンモニウム塩基を生成しうる置換基を有するオレフィン性不飽和単量体とビニルエステルとを共重合せしめ、さらに、けん化または加水分解を行う。
②PVAに該アミノ基または該アンモニウム塩基を有するアルデヒド等をアセタール化反応により導入せしめる。
③アミノ基のホフマン転位反応を利用する。

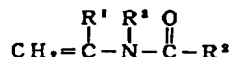
上記の方法のなかでも①の方法が好ましい。

【0006】上記の該アミノ基または該アンモニウム塩基を有するオレフィン性不飽和単量体およびけん化反応あるいは加水分解反応等により該アミノ基または該アンモニウム塩基を生成しうる置換基を有するオレフィン性不飽和単量体の具体的な例としては、下記(化1)で表されるビニルアミンまたはその有機酸あるいは無機酸の塩、下記(化2)で表されるN-ビニルアミド、下記(化3)で表されるN-ビニルイミドなどが挙げられる。

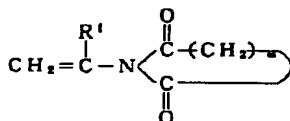
【化1】



【化2】



【化3】



(ここで、R¹は水素原子またはメチル基、R²は水素原子または低級アルキル基、R³は水素原子、低級アルキル基、メチロール基またはエチロール基、R⁴は水素原子、低級アルキル基、メチロール基またはエチロール基、nは0~4の整数、mは2~4の整数をそれぞれ示す。)

【0007】上記の①の方法において、共重合体を加水分解する触媒としては酸あるいはアルカリが使用できる。酸触媒を使用する場合、上記(化2)あるいは(化3)で表される単量体からなる単位中のアミド基の加水分解によって生成するアミノ基は、引き続き酸触媒と反応せしめることによりアンモニウム塩基にすることができる。またアルカリ触媒を使用する場合、上記のアミド基の加水分解によってアミノ基を生成することができ、さらにこれを酸と反応せしめることによりアンモニウム塩基にすることができる。上記②の方法において用いられる分子内に該アミノ基または該アンモニウム塩基を有するアルデヒドとしては、例えばアミノアセトアルデヒド、アミノブチルアルデヒド、N-アルキルアセトアルデヒド、N-アルキルブチルアルデヒド(ここで、アルキルとは炭素数1~6のアルキル基を示す)、N-メチロールアセトアルデヒド、N-エチロールアセトアルデヒド、これらのジアルキルアセトアルまたはアンモニウム塩等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また該アミノ基または該アンモニウムを含有するPVA(A)の中でも一級アミノ基または一級アンモニウム塩基を分子内に有するPVAが、インク吸収性および

耐水性の点で好ましい。

【0008】本発明で用いられる耐水化剤(B)としては、一級アミノ基、一級アンモニウム塩基、二級アミノ基または二級アンモニウム塩基と反応し、これらと架橋しうる化合物であればいずれでもよく、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等のモノアルデヒド化合物、グリオキザール、グルタルアルデヒド、シアルデヒドでんぷん等の多価アルデヒド化合物、メチロールメラミン、ジメチロール尿素等のメチロール化合物、ヘキサメチレンテトラミン等のアンモニアとホルムアルデヒドとの反応物等のアルデヒド化合物、アルミニウム、鉄、銅、亜鉛、チタン、マグネシウム、クロム、ジルコニウム等の金属の水溶性塩、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジ(またはトリ)グリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ヘキサジオールジグリシジルエーテル等の多価エポキシ化合物等が挙げられるが、なかでもアルデヒド化合物が好ましく用いられ、さらにジアルデヒド化合物が該アミノ基または該アンモニウム基を有するPVAを含む塗工液へ耐水化剤として添加した時の経時増粘が非常に小さく、水との副反応による耐水化剤の劣化が小さい点で特に好ましく用いられる。

【0009】本発明のPVA(A)と耐水化剤(B)の配合割合は、成分(A)100重量部(以下、重量部を部と略記する)に対して成分(B)1~50部であり、好ましくは成分(A)100部に対して成分(B)2~20部である。成分(A)が1部未満の場合には耐水性付与の効果の発現がなく、また50部を越えるとインク吸収速度の低下や塗工液の粘度安定性が悪くなり好ましくない。本発明において用いられる該アミノ基または該アンモニウム塩基を有するPVA(A)と耐水化剤(B)は、それらのみで使用することもできるが、他の水溶性樹脂、水分散性樹脂、水溶性無機化合物あるいは無機充填剤などを併用して使用することもできる。

【0010】併用使用できる他の水溶性あるいは水分散性樹脂としては、アルブミン、ゼラチン、カゼイン、でん粉、アラビアゴム、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース誘導体、ポリアミド樹脂、メラミン樹脂、通常の無変性PVA、ポリ(メタ)アクリルアミド、ポリビニルピロリドン等のノニオン性水溶性樹脂、CMC、ポリ(メタ)アクリル酸ナトリウム、アニオン変性PVA、アルギン酸ナトリウム、水溶性ポリエステルなどのアニオン性水溶性樹脂、カチオン化でん粉、カチオン化ポリ(メタ)アクリルアミド、カチオン変性PVA、カチオン化ポリアミド樹脂等のカチオン性水溶性樹脂、SBRラテックス、NBRラテックス、酢酸ビニル系エマルジョン、エチレン酢酸ビニル共重合体エマルジョン、(メタ)アクリル酸エステル系エマルジョン、塩化ビニル系エマルジョン等の水分散性

樹脂があげられる。これらの水溶性あるいは水分散性樹脂を本発明において用いられるPVA(A)と耐水化剤(B)に併用して使用する場合の併用割合としては、本発明のPVA(A)100重量部に対して100部以下、好ましくは50部以下で使用される。

【0011】本発明において併用使用できる水溶性の無機化合物としては、硫酸アルミニウム、カリ明バン、アンモニウム明バン、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化第2鉄、塩化アルミニウム等が挙げられる。これらの水溶性無機化合物を併用使用する場合には、上記のPVA(A)100部に対して0.5~10部の範囲で用いることが好ましい。また本発明において併用使用できる無機充填剤としては、シリカ、クレイ、タルク、ケイソウ土、ゼオライト、炭酸カルシウム、アルミナ、酸化亜鉛、サチンホワイトなどが挙げられる。この場合の併用割合としては、透明性を必要とするインクジェット用記録シートとそれ以外の場合とで異なるが、通常本発明で用いられるPVA(A)100重量部に対して0.1~1000部、好ましくは5~2000部の範囲から選ばれる。

【0012】本発明において用いられる一級アミノ基、一級アンモニウム塩基、二級アミノ基および二級アンモニウム塩基から選ばれた少なくとも1種の官能基を有するPVA(A)と耐水化剤(B)からなる組成物は、それ自身でインク吸収性にすぐれているため、支持基体表面に組成物層を形成させインク吸収層としても使用できるが、他のインク吸収性材料よりなるインク吸収層の上に本発明の組成物よりなる層を形成せしめ耐水性層として使用することもできる。また発明の組成物は支持基体中に含浸されたものも使用できる。

【0013】本発明で用いられる支持基体としては、透明性または不透明性の従来公知の支持基体がいずれも使用できる。透明性支持基体としては、たとえばポリエステル、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタアクリレート、酢酸セルロース、ポリカーボネート、ポリイミド、セロハン、セルロイド等のフィルム、シートあるいは透明性の高い紙などが挙げられる。不透明性支持体としては、たとえば一般の紙、コート紙、布、木材、金属板、合成紙、不透明処理した合成樹脂系フィルムあるいはシート等が挙げられる。本発明の目的の1つである透明性に優れたインクジェット用記録シートの場合には、透明性支持基体が用いられる。本発明において、支持基体上記の一級アミノ基、一級アンモニウム塩基、二級アミノ基および二級アンモニウム塩基から選ばれた少なくとも1種の官能基を有するPVA(A)と耐水化剤(B)からなる組成物を付与せしめる方法としては、この組成物の水溶液単独、または組成物と他の水溶性樹脂、水分散性樹脂、水溶性無機化合物あるいは充填剤との混合物水溶液あるいは水分散液をサイズプレス、エアナイフコーター、ロールコーター、

バーコーター、ブレードコーター等の通常のコーティング方法によって、支持基体中に含浸せしめるか、支持基体の上表面あるいは上表面と下表面の両表面上にコート層を形成せしめる等の方法が使用できる。また、支持基体が紙である場合には抄紙時に上記の水溶液あるいは水分散液を内添する方法も使用できる。本発明のインクジェット用記録シート中の該PVA(A)と耐水化剤(B)からなる組成物の含有量としては特に制限はないが、通常0.1~200g/m²、好ましくは1~100g/m²である。

【0014】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。なお実施例中、特にことわりのないかぎり「%」および「部」は重量基準を表す。実施例中の諸物性の測定方法を以下に示す。

(1) インクジェット記録方法

吐出オリフィス径60μmのオンディマンド型インクジェット記録ヘッドを有する記録装置を用い、イエロー、マゼンダ、シアン、ブラックの4色水性インクを用いて、カラーインクジェット記録を行ない、記録特性の評価を行なった。

(2) インク吸収速度

インクジェット記録後、一定時間ごとに、記録シート上の印字を指でこすり、印字部分が変化しなくなるまでの時間を測定した。時間が短いほどインク吸収速度は大である。

(3) にじみ度

印字ドットの直系を実体顕微鏡で測定し、インク滴の何倍になったかを示した。

(4) 透明度

インクジェット用記録シートの非印字部分の可視光線透過率(%)を波長500nmの可視光線を用いて分光光度計で測定した。この透過率をもって透明度とする。透過率が大であるほど透明性が高いことを示す。

(5) 耐水性

インクジェット記録後のシートの印字部に水を付け指でこすったとき、印字部が溶解したり、にじんだりするかどうかを5段階で判定した。

5 : 変化無し。

1 : にじみ、または溶解がある。

4~2 : 5~1の中間(数字が大きい方がにじみまたは変化が少ない)。

【0015】実施例1

N-ビニルアセトアミドと酢酸ビニルとの共重合体をアルカリけん化して一級アミノ基を5モル%含有し、酢酸ビニル単位のけん化度92.5モル%、重合度1100の分子内に一級アミノ基を有する変性PVAを得た。厚さ50μm、透明度95%のポリエステルシート上に、上記の一級アミノ基変性PVA100部と耐水化剤とし

てグリオキザール5部とを含む10%水溶液を、乾燥後の塗布量が15g/m²になるよう塗布し、乾燥して、インクジェット用記録シートを得た。このシートのインク吸収速度、にじみ度、透明度、耐水性を評価し、その結果を表1に示す。

【0016】実施例2

実施例1で用いたN-ビニルアセトアミドの代わりにN-ビニルコハク酸イミドを用い、酢酸ビニルと共重合し、アルカリけん化して一般アミノ基変性PVAを作成した。この変性PVAは一般アミノ基を7モル%含有し、酢酸ビニル単位のけん化度88.2モル%、重合度1050であった。実施例1で用いた変性PVAの代わりに上記の変性PVAを用い、さらにグリオキザールの代わりにグルタルアルデヒドを用いたほかは、実施例1と同様にして、インクジェット用記録シートを作成した。評価結果を表1に併せて示す。

【0017】実施例3

けん化度95.3モル%、重合度820のPVAを塩酸性水溶液中でN-メチルアミノアセトアルデヒドによってアセタール化して得られる二級アンモニウム塩基を7モル%含有する変性PVAを、実施例1で用いた変性PVAの代わりに用い、グリオキザールの代わりにグリセリンジ(トリ)グリシジルエーテル(エポキシ当量142)20部を用いたほかは、実施例1と同様にして、インクジェット記録用シートを作成し、性能を評価した。結果を表1に併せて示す。

【0018】実施例4

実施例1で用いたN-ビニルアセトアミドの代わりにN-メチル・ビニルアセトアミドを用い、酢酸ビニルと共重合し、アルカリけん化した後、さらに水の存在下で加水分解を行い、二級アミノ基変性PVAを得た。この変性PVAは二級アミノ基を4モル%含有し、酢酸ビニル単位のけん化度98.2モル%、重合度1750であった。実施例1で用いた変性PVAの代わりに上記変性PVAを用い、さらにグリオキザールの代わりにメチロールメラミン樹脂10部を用いたほかは、実施例1と同様にして、インクジェット用記録シートを作成し、性能を評価した。結果を表1に併せて示す。

【0019】実施例5

アクリルアミドと酢酸ビニルを共重合してアクリルアミドを14モル%含有した変性ポリ酢酸ビニルを合成した。次いで、けん化して得られた変性PVAをホフマン転位反応して一般アミノ基を有するPVAを得た。酢酸ビニル単位のけん化度88.6モル%、重合度1750、一般アミノ基変性度8モル%であった。この変性PVAを実施例1で用いた変性PVAの代わりに用い、乳酸を一般アミノ基と当量比添加して用い、さらに支持基体としてアート紙を用いたほかは、実施例1と同様にして、インクジェット用記録シートを作り、性能評価した。結果を表1に併せて示す。

【0020】比較例1~3

実施例1で用いた組成物に代えて、以下の樹脂および耐水化剤を用いる以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に併せて示す。比較例1で用いた樹脂および耐水化剤：重合度1000、けん化度88モル%の無変性PVA100部とグリオキザール5部。比較例2で用いた樹脂(耐水化剤は使用しない)：ポリビニルピロリドン。比較例3で用いた樹脂および耐水化剤：第四級アンモニウム塩基を2モル%含有し、重合度1750、けん化度88モル%のカチオン変性PVA100部とグリオキザール5部。

【0021】実施例6

比較例3で得られたインクジェット用記録シートについて、第四級アンモニウム塩基変性PVAとグリオキザールからなる組成物を含有する層の上に実施例1で用いられた配合物を乾燥固形分が3g/m²となるよう塗布し、乾燥して、インクジェット用記録シートを得た。結果を表1に併せて示す。

【0022】実施例7

実施例1で用いられた組成物25部、非膠質シリカ粉末100部、水500部からなる塗工液を、上質紙に乾燥固形分が17g/m²になるようバーコーターで塗布し乾燥して記録用シートを得た。結果を併せて表1に示す。

【表1】

表 1

	アミノ基変性 P V A		耐 水 化 剤		インク 吸収速度 (sec)	にじみ度 (倍)	透 明 度 (%)	耐 水 性
	種類 ¹⁾	(t%)	種 類	添 加 量 (%/PVA)				
実施例 1	一 級	5	グリセリン ³⁾	5	37	2.1	95	5
" 2	一 級	7	G-Ald ²⁾	5	39	2.2	95	5
" 3	二 級	7	エタール ⁴⁾	20	43	2.3	95	5
" 4	二 級	4	ノラミンR	10	41	2.1	95	5
" 5	一 級	8	グリセリン ³⁾	5	<1	2.3	—	5
" 6	一 級	5	グリセリン ³⁾	5	37	2.2	93	4
" 7	一 級	5	グリセリン ³⁾	5	<1	1.9	—	5
比較例 1	無変性	—	グリセリン ³⁾	5	200	2.5	85	1
" 2	PVA ²⁾	—	—	—	80	4.0	95	1
" 3	四 級	2	グリセリン ³⁾	5	51	2.3	95	1

1) : 変性PVA中のアミノ基の種類

2) : ポリビニルピロリドン

3) : グルタルアルデヒド

4) : グリセリンジ(トリ)グリシジルエーテル

【0023】

【発明の効果】本発明のインクジェット用記録シートは、インク吸収性に優れ、耐水性が著しく優れた物性を与える。この理由については十分解明されていないが、次のように推定される。本発明において用いられる分子内に一級アミノ基、一級アンモニウム塩基、二級アミノ基および二級アンモニウム塩基から選ばれた少なくとも1種の官能基を有するPVA(A)はインクジェット等

に使用される水性インクとの親和性が大きいために、耐水化剤との架橋反応が行われた後の被膜も優れたインク吸収性能を示し、また耐水化剤との反応性も高いため優れた耐水性を与えると推定される。これらの効果は無変性のPVAや従来のカチオン変性PVAである第四級アンモニウム塩基を含有変性したPVAでは得られないものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

C 0 9 D 129/04

識別記号

P F M

庁内整理番号

6904-4 J

F I

技術表示箇所

(72)発明者 丸山 均

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04263984
PUBLICATION DATE : 18-09-92

APPLICATION DATE : 19-02-91
APPLICATION NUMBER : 03047661

APPLICANT : KURARAY CO.LTD;

INVENTOR : MARUYAMA HITOSHI;

INT.CL. : B41M 5/00 C08F 8/12 C08F 8/30 C08L 29/04 C08L 29/04 C09D129/04

TITLE : RECORDING SHEET FOR INK JET

ABSTRACT : PURPOSE: To provide a recording sheet for ink jet with excellent ink absorption and significant water-proofing properties.

CONSTITUTION: A recording sheet for ink jet which is highly water-proof consists of a composition 100 pts.wt. of PVA (A) having at least, one type of functional group selected from among a primary amino group, a primary ammonium salt group, a secondary amino group and a secondary ammonium salt group in a molecule and 1 to 50 pts.wt. of a water-proofing agent (B) contained in a support base or in the surface of the support base.

COPYRIGHT: (C) JPO

This Page Blank (uspto)